

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1986-336150 [51] WPIX

DNC C1986-145894

TI Mfr. of polymer with high water absorption properties - by grafting
polymer of high water absorption with olefinic unsatd silane coupling
agent in presence of water.

DC A14 A96 C03 D21 E11

PA (MITP) MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD

CYC 1

PI JP 61252212 A 19861110 (198651)* <--

JP 05019563 B 19930317 (199314) 8p

ADT JP 61252212 A JP 1985-77697 19850412; JP 05019563 B JP 1985-77697 19850412

FDT JP 05019563 B Based on JP 61252212

PRAI JP 1985-77697 19850412

AN 1986-336150 [51] WPIX

AB JP 61252212 A UPAB: 19930922

A mfg. of a polymer comprises grafting a polymer with high water
absorption, contg. carboxyl and/or carboxylate groups at a constituent of
a polymer or copolymer with an olefinic unsatd. silane coupling agent of
formula $RR'SiY_2$ (I) in the presence of water. In formula, R is an olefinic
unsatd. hydrocarbon gp. or hydrocarbonoxy gp., Y is a hydrolysable organic
gp. and R' is R or Y.

USE/ADVANTAGE - Water insol. polymer with high strength after
gelation is capable of absorbing a large amt. of water in a short time.
The polymer is useful for sanitary and agricultural prods. i.e. a paper
diaper, etc.

⑫ Int. Cl.⁴

O 08 F 265/02
265/06

識別記号

庁内整理番号

6681-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)11月10日

審査請求 未請求 発明の敗 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 高吸水性ポリマーの製造方法

⑮ 特 願 昭60-77697

⑯ 出 願 昭60(1985)4月12日

⑰ 発 明 者 伊 藤 喜 一 四日市市京邦町1番地 三菱油化株式会社技術開発研究所内

⑱ 発 明 者 芝 野 毅 四日市市京邦町1番地 三菱油化株式会社技術開発研究所内

⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷 正久

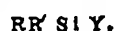
明 細 書

1. 発明の名称

高吸水性ポリマーの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) カルボキシ基又は／及びカルボキシレート基を重合体又は共重合体の組成成分として含有する高吸水性ポリマーを、水の存在下で一般式



(式中、Rはオレフィン性不飽和炭化水素基又はハイドロカーボンオキシ基を示し、Yは加水分解性有機基を示し、R'は基R又はYを示す。)で表わされるオレフィン性不飽和シランカップリング剤で、グラフト化処理することを特徴とする高吸水性ポリマーの製造方法。

(2) 高吸水性ポリマーが(メタ)アクリル酸又は／及び(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩を重合体又は共重合体の組成成分として含有するポリマーである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

a. 発明の詳細な説明

本発明は、吸水速度が大きく且つ吸水ゲル強度の高い高吸水性ポリマーの製造方法に関するものである。

(発明上の利用分野)

本発明の製造方法によつて得られるポリマーは、多量の水を短時間で吸水して膨潤するが、水に不溶性であり且つ膨潤ポリマーのゲル強度が高いから、各種の高吸水性材料又は吸水して膨潤した状態で使用する各種の材料等の製造に有利に使用することが出来る。

(従来技術)

従来、紙、パルプ、不織布、スポンジ状ウレタン樹脂等は、保水剤として生用ナフタン、紙オキシメ等を始めとする各種の親水材料及び各種の疎水性材料等に使用されてきた。しかし、これらの材料はその吸水量が自らの10～80倍程度に過ぎないので、多量の水を吸収または保持せしめるためには、多量の材料が必要であり、恐らく高価になるばかりでなく、吸水した材料を加圧すると簡単に水分を分離する等の欠点があった。

この種の吸水材料の上記欠点とするものとして、近年、高吸水性の種々の高分子材料が提案されている。例えば、澱粉のグラフト重合体（特公昭53-46199号公報等）、セルロース変性体（特開昭50-80376号公報等）、水溶性高分子の架橋物（特公昭43-23403号公報等）、自己架橋型アクリル酸アルカリ金属塩ポリマー（特公昭54-30710号公報等）、等が提案された。

しかしながら、これらの高吸水性高分子材料も吸水能が低かつたり、たとえ吸水能が高くても吸水速度が遅く、被吸収体と接触した時、いわゆる「ままと」が生成して効率良く吸収されず、所望の量を吸水する為には長時間を必要とする。従つて、特に生理用ナプキン、紙オシメ等の様に一度に多量の被吸収体を吸収し、且つ瞬間吸水能を必要とする用途には不向きであり、多くの問題点を有していた。

一般的に、親水性重合体の水への分散性および溶解性または吸水速度を向上させるには、重合体

表面を疎水化する方法が知られている。即ち、ソルビタンモノステアレート等の界面活性剤、非揮発性炭化水素及びステアリン酸カルシウム等を粉末状の親水性重合体に混合することにより、水への分散性改善が図られた。しかしながら、この方法を高吸水性ポリマーに適用してもごく初期においては水への分散性が改善されるものの、吸水速度が遅いため、これが改善されなければ吸水過程においていわゆる「ままと」が生成し、十分な効果は発揮されない。

高吸水性ポリマーの吸水速度を速める他の方法としては、架橋密度を高くして、ポリマーの親水性を低下させる方法がある。しかしながらこの方法を実施すれば、吸水速度はやや向上されるが、それとても顕著な効果はなく、この場合、吸水能が著しく低下し、高吸水性ポリマー^{（本発明）}の性能が損われるので好ましい方法とは言い難い。

（発明が解決しようとする問題点）

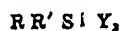
本発明は前記のような高吸水性材料における問題点、即ち、吸水速度及びゲル強度、特に吸水速

度が特段に向上した高吸水性ポリマーの製造方法を提供せんとするものである。

（問題点を解決するための手段）

（発明の構成）

本発明者等は、前記の問題点を解決する目的で種々研究を重ねた結果、カルボキシル基又は／及びカルボキシレート基を重合体又は共重合体の構成成分として含有する高吸水性ポリマーを水の存在下で一般式



（式中、Rはオレフィン性不飽和炭化水素基又はハイドロカーボンオキシ基を示し、Yは加水分解性有機基を示し、R'は基R又はYを示す。）で表わされるオレフィン性不飽和シランカップリング剤で、グラフト化処置することにより、特に吸水速度の著しく大きい高吸水性ポリマーが簡単に製造方法にて得られることを見出し、本発明を完成するに至つたのである。

（発明の具体的説明）






本発明の製造方法に用いられる高吸水性ポリマ


ーとしては、重合体又は共重合体の構成成分としてカルボキシル基又は／及びカルボキシレート基を含有するものであればいかなるものも使用することが出来、重合体の種類及び重合方法は問わない。これら高吸水性ポリマーの例としては、例えばアクリル酸（塩）重合体、メタクリル酸（塩）重合体、アクリル酸（塩）／メタクリル酸（塩）共重合体、澱粉／アクリル酸（塩）グラフト共重合体、澱粉／アクリル酸エチルグラフト共重合体のケン化物、澱粉／メタクリル酸メチルグラフト共重合体のケン化物、メタクリル酸メチル／酢酸ビニル共重合体のケン化物、アクリル酸メチル／酢酸ビニル共重合体のケン化物、澱粉／アクリロニトリルグラフト共重合体のケン化物、澱粉／アクリルアミドグラフト共重合体のケン化物、澱粉／アクリロニトリル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸グラフト共重合体のケン化物、澱粉／アクリロニトリル／ビニルスルホン酸グラフト共重合体のケン化物の各架橋物、アクリル酸で架橋されたポリエチレンオキシド、ナト

リウムカルボキシメチルセルロース等の架橋物などがかけられる。また、アクリル酸(塩)、又はメタクリル酸(塩)にマレイン酸(塩)、イタコン酸(塩)、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のモノマーを生成した吸水性ポリマーの性能を低下させない範囲で共存せしめた共存合体も、本発明の方法に使用し得る。

これら高吸水性ポリマーのカルボキシレート基の塩の例としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩等が挙げられるが、中でもアルカリ金属塩が好適である。

また、これら高吸水性ポリマーを製造するに当たっての架橋化方法の具体的な例を上げれば、例えばN,N'-メチレンビスアクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のジビニル化合物で共存せしめる方法、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル等のポ

リグリシジルエーテル類、、、、、等のポリアルデヒド類、エチレングリコール、グリセリン等のポリオール類及びエチレンジアミン等のポリアミン類等が高吸水性ポリマー中の官能基、例えばカルボキシ基又はカルボキシレート基と反応しうる多官能性化合物で反応せしめ架橋せしめる方法、その他重合過程で架橋剤や分子鎖の反応をからせりによる自己架橋がかけられる。


本発明の製造方法で用いられるシランカップリング剤は、一般式 $R'R'SiY_3$ で表わされるが、ここでRはオレフィン性不飽和炭化水素基又はアレンオキシ基、アシル基、アルコキシ基を有する炭化水素基を指すハイドロカーボンオキシ基を示す。このような基の例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンタジエニル基、、アクリロキシプロピル基、メタアクリロキシプロピル基等がある。この中でも特にビニル基、メタアクリロキシプロピル基が好

適である。

Yは加水分解性有機基を示し、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のようなアルコキシ基、ホルミロキシ基、アセトキシ基又はプロピオキシ基のようなアロキシ基、 $-ON=C(CH_3)_2$ 、 $-ON=C(C_2H_5)_2$ のようなオキシム基又は $-NHCH_3$ 、 $-NHC_2H_5$ 、及び $-NH(C_2H_5)_2$ のようなアルキルアミノ基、及びアリーールアミノ基等がある。また、R'は基R又は基Yである。

上記の様なシランカップリング剤のうち、3個の加水分解性有機基を含有するものが好適であり、具体的には、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン及びアーメタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好適である。これらシランカップリング剤の使用量は、用いる高吸水性ポリマーの乾燥量グラフト化度、存在せしめる水の量、不活性溶媒の種類及び量によっても若干異なるが一般的には高吸水性ポリマー100重量部に対して0.001~50重量部、好ましくは0.2~10重量部である。0.001重

量部より少ない使用量では、その添加効果が発現せず、50重量部より多い場合には、それ以上の添加を効果が出ず、コスト高となり、また処理後のポリマーの吸水能が低下するため好ましくない。

本発明に用いられる前記高吸水性ポリマーを上記シランカップリング剤でグラフト化処理する方法としては、従来から知られているいかなる方法でもよく、例えば放射線、電子線、紫外線などを照射する方法、第二セリウム塩、過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンヒドロパーオキシド、等の有機過酸化物、アゾイソブチロエトリル、ジメチルアゾジイソブチレート等のアゾ化合物等を用いる方法が高吸水性ポリマー中に遊離ラジカルを発生せしめるものであればいかなる方法でも良い。これらの中でも特に過酸化水素、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物が好適に用いられる。

これらの遊離ラジカル発生剤の使用量は、使用する高吸水性ポリマーの種類、反応温度レベル等

により若干異なってくるが、的には高吸水性ポリマー100重量部に対して0.005~5重量部、好ましくは0.02~2重量部である。使用量が0.005重量部以下では効果的なグラフト化が図り難く、5重量部以上では顕立つた効果も認められず、コスト的にも有利ではない。

前記の様なシランカップリング剤を高吸水性ポリマーにグラフト化せしめるに當つての具体的な実施態様の例を述べるとすれば、例えば乾燥高吸水性ポリマー中にシランカップリング剤と上記遊離ラジカル発生剤及び水との混合物を添加せしめ加熱するか、或いは乾燥した高吸水性ポリマーをメタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジボキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、エチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素類、等々の不活性溶

0.5~200重量部が適当である。水の量が0.5重量部以下では高吸水性ポリマーはほとんど非膨潤状態となり、シランカップリング剤とのグラフト化及びシラノール縮合反応が進み難くなり、長い反応時間を必要とする為、工業的には不利である。一方、水の量が800重量部以上では、得られる高吸水性ポリマーのゲル強度は改良されるものの、吸水速度向上にはあまり効果的とならず、吸水速度向上の為には多量のシランカップリング剤が必要として、その結果吸水能が著しく低下するので好ましくはない。

本発明で反応処理するに當り具体例で示した前記不活性溶媒を使用する場合は、高吸水性ポリマーに対して何等の影響を及ぼさない溶媒のことであることは勿論であり、単独または3種以上を混合しても使用出来る。その使用量は用いる高吸水性ポリマーや不活性溶媒の種類によつても異なるが、一般的には高吸水性ポリマー100重量部に対して10~5000重量部、好ましくは50~500重量部で使用すると好結果が得られる。不

活性にスラリーとし、シランカップリング剤と遊離ラジカル発生剤及び水との混合物を添加して、好ましくは遊液下に加熱処理するか或はシランカップリング剤、水及び遊離ラジカル発生剤を加えた後のスラリー液を加熱蒸発する方法がけられる。また、上記のような不活性溶媒及び水又は水を含む重合反応工程から得られる反応液中にシランカップリング剤及び遊離ラジカル発生剤を添加し、好ましくは遊液下に加熱するか或はシランカップリング剤及び遊離ラジカル発生剤を加えた後のスラリー液を加熱蒸発することにより、反応処理することが出来る。この場合、シランカップリング剤、遊離発生剤と共に、或いはこれらによりグラフト化処理後更にシラノール縮合触媒として一般的に知られているジブチル錫ジクロアクリレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート等を添加して反応処理せしめることにより、より効果的に本発明の目的とする吸水速度の優れた高吸水性ポリマーが得られる。

本発明において反応処理するに當り、存在する水の量は高吸水性ポリマー100重量部に対して

活性溶媒の量が少い程反応効率が良いが、高吸水性ポリマーの分散性が悪くなり反応処理が進みにくくなる。一方、不活性溶媒の量が多いと分散し易く反応処理が進み易くなるが、反応効率が悪く、コスト高となつて工業的にはあまり得策ではない。従つて、本発明で反応処理するに當り、好ましくは前記不活性溶媒を上記濃度範囲内に存在せしめ、反応処理することが好ましい形態として挙げることが出来る。

また、本発明ではシランカップリング剤と共に前記の様なシラノール縮合触媒を添加せしめることにより、より吸水速度の大きいポリマーが得られるが、この場合、シラノール縮合触媒の添加量は一般的にシランカップリング剤100重量部に対して0.1~500重量部、好ましくは0.1~200重量部である。0.1重量部以下ではその触効効果は少く、また、500重量部以上では効果を更に上げる程の利益もなく、工業的にコスト高となつてあまり意味がない。

本発明で反応処理を円滑に行うための温度条件

としては、使用するシランカクテル剤の組成、不活性増粘剤の組成及び量、存在する水の量、高吸水性ポリマーの組成等により多少異なるので一概には言えないが、通常80～180℃、好ましくは80～150℃で反応させるのが良い。

(発明の効果)

本発明の特徴は、処理方法が簡単であり、且つ吸水能を保持しつつ吸水時に発生しやすい“まきこ”を防止して吸水速度がむしろ増大し、かつゲル強度の大きいものが得られる点にある。

従つて、本発明の製造で得られるポリマーは、その優れた吸水性能、吸水速度を用いて、生肌用ナプキン、紙オシメ等及びその他衛生材料の製造に有利に使用できる。

また、その優れた吸水性能、ゲル強度を利用して、最近注目される如になつてきた土壌改良剤、保水剤等を始めとする園芸用または農業用の各種材料の製造にも使用することが出来る。

(発明の実施例)

以下実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳

述する。

なお、これらの例に図示の純水吸水能、食塩水吸水能及び吸水速度は下記の試験方法によつて測定した数値を指す。

A 純水吸水能

1gのビーカーにポリマー約0.5g及び純水約1gをそれぞれ秤量して入れて混合してから約80分間放置して水でポリマーを十分に膨潤させた。次いで100メツシユフルイで水切りをした後、その過剰液を秤量し、下記式に従つて純水吸水能を算出する。

$$\text{純水吸水能 (g/g 乾)} = \frac{\text{仕込吸水量 (g) - 過剰液量 (g)}}{\text{仕込みポリマー量 (g)}}$$

B 食塩水吸水能

300ccのビーカーにポリマー約0.5g及び食塩水0.8gを秤量し、食塩水約200gをそれぞれ秤量して入れて混合してから、約80分間放置して、食塩水によつてポリマーを十分に膨潤させた。次いで100メツシユフルイで水切りをした後、その過剰食塩水を秤量し、下記式に従つて食塩水

吸水能を算出する。

$$\text{食塩水吸水能 (g/g 乾)} = \frac{\text{仕込食塩水量 (g) - 過剰液量 (g)}}{\text{仕込みポリマー量 (g)}}$$

C 吸水速度

300ccビーカーに図示0.8gの食塩水を約200g秤量し、これにポリマー約0.5g秤量して添加分散せしめ、所定時間(1分, 3分, 5分)経過後、100メツシユフルイで水切り後、その過剰液を秤量し、Bに示した計算式で吸水量を求める。

実施例および比較例の結果は次の表1に示す。

比較例-1

特開昭59-236085号公報実施例1に基づき高吸水性ポリマーを製造した。即ち、攪拌機、過熱冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量1lの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン375gを入れ、ソルビタンモノステアレート4.5gを添加して溶解させたのち、窒素ガスを吹き込み、溶解液を抽出した。

別に容量500ccのフラスコ中でアクリル酸75gを外部より冷却しながらこれに水201gに溶解した31.2gの苛性ソーダを加えてカルボキシル基の76.8gを中和した。この場合の水に対するモノマー濃度として30g/lに相当する。次いでこれに過剰量カリウム0.25gを加えて撹拌した後、窒素ガスを吹き込んで溶解液を追い出した。前記の四つ口フラスコの内容物に、この500ccのフラスコの内容物を添加し、撹拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら、油浴によりフラスコ内温を昇温させたところ、80℃付近に達してから内温が急激に上昇し、数十分後には75℃に達した。次いでその内温を60～68℃に保持し、撹拌しながら4時間反応させた。なお、撹拌は250rpmで行った。

4時間反応後に撹拌を停止すると、過剰ポリマー粒子がフラスコの底に沈降し、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離することができた。

分離した過剰ポリマーを減圧乾燥器に移し、80

〜80℃に加温して付着したシクロヘキサン及び水を除去した結晶、さらさらとした容易に粉碎できる塊を含む粉末ポリマーとして得られた。

比較例-2

特開昭54-30710号公報実施例-1に基づき高吸水性ポリマーを製造した。即ち、攪拌機、冷却器、筒下漏斗、真空ガス導入管を付した500ccの四つ口丸底フラスコに α -ヘキサン22.8gを盛り、ソルビタンモノステアレート1.8gを加え溶解した後、真空ガスを吹き込んで溶解を追い出した。別に三角フラスコ中でアクリル酸30gを外部より冷却しつつ水38gに溶解した13.1gの95%苛性ソーダでカルギヤシル基の7.5gを中和した。水相中のモノマー濃度は4.5g/lとなり、ついで過硫酸カリウム0.1gを加えて溶解したのち真空ガスを吹き込んで溶液内に存在する酸を除去した。三角フラスコの内容を上記四つ口フラスコに加えて分液させ、僅かに真空ガスを導入しつつ加熱によりフラスコの内容を50〜60℃に保持しつつ、6時間反応を

続けた。反応系は攪拌を停止すると固形ポリマー粒子が容易に沈降分離する固形系となつた。 α -ヘキサンを減圧下で除去し、残った固形ポリマー部分を80〜90℃で減圧下で乾燥した。ポリマーは、さらさらとした容易に粉末化しうる塊を含む粉末として得られた。

比較例-3

特開昭53-131808号公報実施例1に基づき高吸水性ポリマーを製造した。即ち、アクリル酸30gを100ccフラスコに盛り、冷却しつつ攪拌下に2.8g/lの苛性ソーダ水溶液58.7gを加えて80セルの中を回した。過硫酸カリウム0.1gを加え、攪拌を継続して反応を続けた。

予め系内を真空で脱気した冷却器付き500ccフラスコにシクロヘキサン168.4gとHLB 8.8¹⁰のソルビタンモノタクリレート1.8gを仕込み、攪拌下で表面活性剤を溶解させたのち、前述のアクリル酸部分中加水溶液を滴下し反応せしめた。再び系内を真空で充分に脱気した

後、昇温を行い、油浴の温度を55〜60℃に保持して3時間反応を行つた。

生成した重合液を減圧下で蒸発乾燥することにより、微細粒状の乾燥重合体を得た。

比較例-4

特開昭52-25886号公報実施例9に基づき高吸水性ポリマーを製造した。即ち、18gのトウモロコシデンプンを115gの水とを攪拌機、真空吹き込み管、温度計を備えた反応容器に仕込み、真空気流下80℃にて1時間攪拌し、次いで30℃に冷却後、1.5gのアクリル酸、1.8gのアクリルアミド、0.15gのカルシウムオキソド、及び重合触媒として0.18gの過硫酸アンモニウム、0.015gの亜硫酸ナトリウムを添加し、40℃で3時間攪拌して重合せしめた。

反応物は弾力性のある白色固体状となつた。得られた白色固体を80〜90℃にて減圧乾燥し、粉碎し、粉末状とした。この粉末に6%水酸化ナトリウム水溶液/メタノール混合溶液(水対メタノール重量比1対5)148.8gを添加し、室温下

1時間放置後80〜90℃にて減圧乾燥し、粉碎したところ若干褐色を呈した粉末として得られた。

比較例-5

特開昭52-27455号公報実施例3に基づき高吸水性ポリマーを製造した。即ち、即成ビニル80gとアクリル酸メチル40gに重合開始剤として過酸化ベンゾイル0.8gを加え、これを分液安定剤として部分ケン化ポリビニルアルコール3gを含む水300cc中に分液せしめ、60℃で6時間重合せしめた後、生成物重合体を回収、乾燥した。

次いで前記重合体2.5gを500ccのメタノールに加温溶解し、40gの苛性ソーダ水溶液を58.1g添加して60℃で6時間ケン化した。反応終了後のケン化物はメタノールで洗浄した後減圧乾燥し、粉末状として得られた。

比較例-6

特開昭53-71907号公報実施例11に基づき高吸水性ポリマーを製造した。即ち、アクリル酸30gを脱イオン水9.24gに加え、反応を

れに中和剤として純度85% 化カリウム
20.8gと、N,N'-メチレンビスアクリルアミド
0.00832gとを順次添加し、混合単体濃度
70重量%のアクリル酸カリウム水溶液(中和度
75%)を加える。

上記で調製された水溶液を70℃に保ち、こ
れに水1.0gに2,2'-アゾビス(2-アミジノブ
ロパン)2塩当量0.208gを溶解した混合液を
加え、直ちに内径約10mmを有する円筒上反応器
に流下延展させる。(反応器は予め70℃に保つ
て置く)液秒後混合が開始され、約1分以内で完
結し、混合熱で乾燥した乾燥ポリマーとして得ら
れ、これを粉碎して粉末状とした。

実施例-1

攪拌機、冷却装置、温度計、窒素ガス導入口
を付設した容量100ccの四つ口丸底フラスコに
比較例-1と同処方で得た乾燥ポリマー20gを
加えた。次いで、ビニルトリメトキシラン0.1g
をシクロヘキサン20gに溶解せしめた混合液を
添加してスラリーとし、攪拌下、水4.5g中に30

比較例-5と同処方で得た乾燥ポリマーを用い
た以外は、実施例-1と同処方で乾燥ポリマーを
得た。

実施例-6

比較例-6と同処方で得た乾燥ポリマーを用い
た以外は、実施例-1と同処方で乾燥ポリマーを
得た。

実施例-7

比較例-1と同処方で得た乾燥ポリマーを用い、
ビニルトリメトキシランを0.2gとし、ジクロ
リン酸ジ-n-ブチル酸は添加しない以外は、実施
例-1と同処方で乾燥ポリマーを得た。

実施例-8

比較例-2と同処方で得た乾燥ポリマーを用い、
ビニルトリメトキシランを0.2gとし、ジクロ
リン酸ジ-n-ブチル酸は添加しない以外は、実施
例-1と同処方で乾燥ポリマーを得た。

実施例-9

比較例-1と同処方で得た混合液から水を185
g留出した後、その中にビニルトリメトキシラ

ン0.8g、30%過酸化水素0.2g、ジクロリン
酸n-ブチル酸を0.5gそれぞれ添加し、充分
混合した後、70℃にて4時間攪拌下反応処理せ
しめた。処理後減圧にし、蒸発乾燥して乾燥ポリ
マーを得た。

実施例-3

比較例-2と同処方で得た乾燥ポリマーを用い
た以外は、実施例-1と同処方で乾燥ポリマーを
得た。

実施例-3

比較例-3と同処方で得た乾燥ポリマーを用い
た以外は、実施例-1と同処方で乾燥ポリマーを
得た。

実施例-4

比較例-4と同処方で得た乾燥ポリマーを用い
た以外は、実施例-1と同処方で乾燥ポリマーを
得た。

実施例-5

ン0.8g、30%過酸化水素0.2g、ジクロリン
酸n-ブチル酸を0.5gそれぞれ添加し、充分
混合した後、70℃にて4時間攪拌下反応処理せ
しめた。処理後減圧にし、蒸発乾燥して乾燥ポリ
マーを得た。

実施例-10

比較例-2と同処方で得た混合液から水を32
g留出した後、その中にビニルトリメトキシラ
ン0.25g、30%過酸化水素0.05g、ジクロ
リン酸n-ブチル酸を0.3gそれぞれ添加し、
充分に混合した後、70℃にて4時間攪拌下反応
処理した。処理後減圧にし、蒸発乾燥して乾燥ポ
リマーを得た。

実施例-11

比較例-1と同処方で得た乾燥ポリマーを用い、
シランカップリング剤としてγ-メタクリロキシ
プロピルトリメトキシランを用いた以外は、実
施例-1と同処方で乾燥ポリマーを得た。

第 1 表

比較例/ 実施例No	純水吸水能 (g/g 樹)	食塩吸水能 (g/g 樹)	吸水速度 (g/g 樹)			・ままこ・親量 ^{※1}	吸水ゲル強度 ^{※2}
			1 分	2 分	3 分		
比較例-1	1831.0	167.0	26.5	44.8	49.7	あ り	×
“ -2	450.0	62.0	10.2	18.3	20.6	あ り	△
“ -3	983.4	92.6	18.7	27.2	30.8	あ り	×~△
“ -4	360.6	58.0	15.0	18.0	19.8	あ り	△~○
“ -5	523.5	50.9	9.5	14.5	18.5	ややあり	●~◎
“ -6	512.8	75.0	15.5	19.8	21.0	あ り	×
実施例-1	798.0	90.5	78.8	83.0	85.5	な し	○
“ -2	375.5	69.8	54.5	56.5	57.0	な し	●~◎
“ -3	689.3	85.5	70.5	82.8	83.5	な し	○~◎
“ -4	302.1	53.2	25.8	25.8	45.5	な し	●
“ -5	486.2	50.0	24.8	29.5	32.3	な し	◎
“ -6	421.5	59.0	56.8	57.5	58.0	な し	◎
“ -7	1245.8	108.3	78.1	85.0	92.3	な し	○
“ -8	423.0	61.0	55.8	57.2	58.5	な し	◎
“ -9	896.3	92.2	89.5	80.2	85.6	な し	○
“ -10	388.2	80.6	81.0	85.5	57.5	な し	◎
“ -11	986.2	101.3	89.0	95.5	98.8	な し	○

※1) ポリマー0.5gをシヤーレーにとり、20ccの食塩水をピペットで滴下し、そのときのままこ親量の発生の有無を肉眼で調べ判定。

※2) ポリマーに自重の200倍量の純水を加えて吸水せしめ、得られた吸水ゲルの弾力性を指で押えることによつて吸水ゲルの強度を調べて、下記の基準にしたがつて評価した。

×:弱い △:やや弱い ○:普通(基準) ●:やや強い ◎:強い